

# Эффект Мессбауэра в твердых растворах $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$

© О.А. Баюков, М. Abd-Elmeguid\*, Н.Б. Иванова\*\*, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников, В.В. Руденко

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

\* II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln,  
50937 Köln, Germany

\*\* Красноярский государственный технический университет,  
660074 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 16 сентября 2003 г.  
В окончательной редакции 13 ноября 2003 г.)

Проведены измерения эффекта Мессбауэра для твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$  при температурах 130 и 300 К. Для состава  $\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{VO}_3$  измерения выполнены в интервале температур 4.2–300 К. Экспериментальные данные описываются в рамках модели разбавленного магнитного диэлектрика, в котором определяющий вклад в сверхтонкое поле на ядрах железа вносят атомы первой координационной сферы. Обнаружено, что при низких температурах поле  $H_{hf}$  создается главным образом самим ионом железа и слабо зависит от замещения. Определены параметры сверхтонкого взаимодействия в ряду дискретных конфигураций 6Fe, 4Fe1V, 4Fe2V, 3Fe3V, 2Fe4V. Величина изомерного сдвига указывает на трехвалентное состояние железа в кристалле.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16286) и ФПЦ „Интеграция“ (грант Б0017).

## 1. Введение

Бораты переходных металлов с химической формулой  $\text{MVO}_3$  кристаллизуются в структуре кальцита (пространственная группа  $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$ ). Сильные электронные корреляции дают возможность наблюдать разнообразие магнитных структур и электронных свойств в этом ряду соединений в зависимости от присутствия того или иного переходного металла  $\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}$ . С момента получения бората железа  $\text{FeVO}_3$  [1] ведется интенсивное, всестороннее изучение этого материала: исследовались оптические и магнитооптические свойства [2–6], кристаллическая структура [7,8], магнитные свойства [9–11], спектры ЯМР [12,13] и мессбауэровские спектры [14,15]. Кристалл  $\text{FeVO}_3$  прозрачен в видимой части спектра и имеет температуру магнитного упорядочения выше комнатной  $T_N = 348$  К. Экспериментальные данные о других представителях этого класса боратов, к сожалению, немногочисленны. Изоструктурные  $\text{VVO}_3$ ,  $\text{CrVO}_3$  и  $\text{TiVO}_3$  впервые были получены в 1964 г. [16]. Известно, что  $\text{VVO}_3$  — ферромагнитный полупроводник с  $T_C = 32$  К,  $\text{CrVO}_3$  — низкотемпературный антиферромагнетик с  $T_N = 15$  К и диэлектрик [17]. В работе [18] сообщалось, что  $\text{TiVO}_3$  — слабый ферромагнетик ( $T_N = 25$  К). Исследование сверхтонких взаимодействий в твердых растворах на основе бората железа  $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_3$ , где в качестве замещающего иона выступают ионы  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}$ , проведено в ряде работ [19–21].

Ранее было проведено комплексное исследование магнитных, электрических и оптических свойств твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$  [22]. В данной работе представлены результаты измерения эффекта Мессбауэра в железосодержащих образцах  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$ .

## 2. Образцы и методика эксперимента

Исследуемые монокристаллы  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$  выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [22]. Кристаллы имели форму гексагональной пластины размером до  $4 \times 4$  мм и толщиной около 0.1 мм. Следует отметить, что в работе [22] концентрация  $x$  приводилась по содержанию компонентов в шихте ( $x_{ch}$ ). Для точного определения количества входящих элементов был выполнен энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDAX ZAF Quantification). Полученные значения  $x$  в сравнении с ранее используемыми  $x_{ch}$  приведены в табл. 1.

Измерения эффекта Мессбауэра были проведены на порошках монокристаллических образцов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$ . Величина изомерного сдвига  $\delta$  определялась относительно металлического ( $\alpha$ -Fe) железа.

В экспериментах, проведенных на образцах  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$  при температурах 130 и 300 К, использовался источник  $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ . Оптимальная толщина образца рассчитывалась в зависимости от содержания железа и фактора поглощения и составляла 5–10 мг Fe/cm<sup>2</sup>. Модельные спектры подгонялись к экспериментальным методом наименьших квадратов

**Таблица 1.** Концентрация ванадия в твердых растворах  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$

$x_{ch}$	0.25	0.5	0.6	0.75	0.95
$x$	0.02	0.13	0.18	0.3	0.95

Примечание.  $x_{ch}$  — по содержанию компонентов в шихте,  $x$  — по данным энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (EDAX ZAF Quantification).

в предположении лоренцовой формы линий спектра. В качестве дополнительного подгоночного параметра использовалось уширение внешних линий секстета по отношению к внутренним ( $\Gamma_{16}/\Gamma_{34}$ ), пропорциональное величине сверхтонкого поля на ядре. Обработка экспериментальных спектров показала наличие примесной фазы  $Fe_3VO_6$  в твердых растворах, что связано с близкими температурами кристаллизации этих соединений и ранее было описано в работе [21].

При измерении спектров кристалла  $Fe_{0.05}V_{0.95}BO_3$  в интервале температур от 4.2 до 300 К был использован источник  $Co^{57}(Rh)$  с начальной активностью 25 mCi (925 MBq). Измерения были выполнены в трансмиссионной геометрии. Источник находился вблизи образца внутри  $^4He$  криостата. Максимальная скорость источника определялась формулой

$$V_{max} = C \cdot U_{eff},$$

где  $U_{eff}$  — эффективная величина амплитуды синусоидального сигнала,  $C$  — калибровочный множитель, равный  $0.041326 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}/\text{mV}$ . Измерения были выполнены на поликристаллических образцах, содержащих  $1 \text{ mg Fe/cm}^2$ , тщательно смешанных с  $Al_2O_3$ .

### 3. Экспериментальные результаты

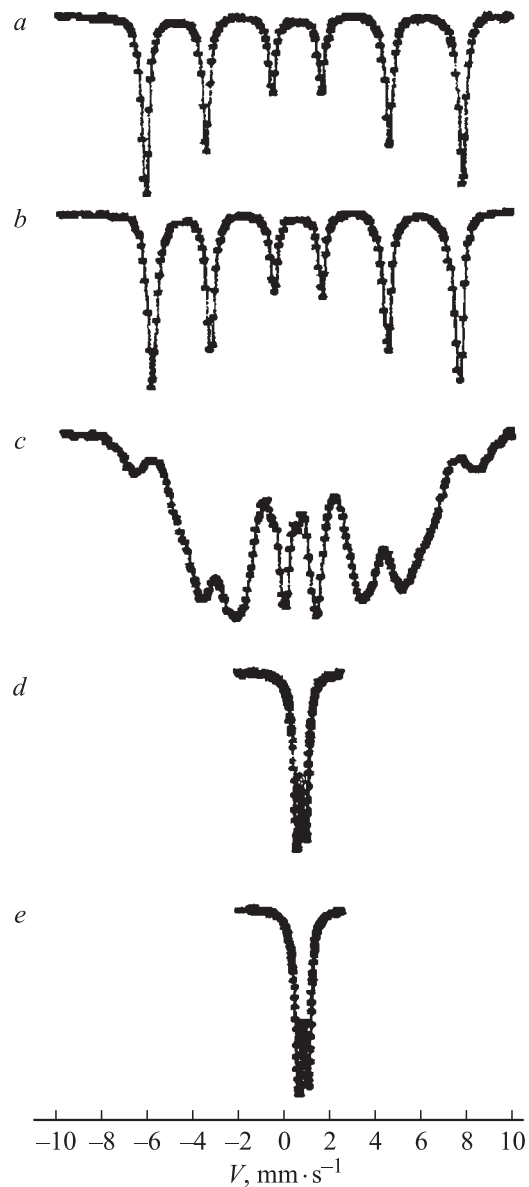
Спектры эффекта Мессбауэра при комнатной температуре для твердых растворов  $Fe_{1-x}V_xBO_3$  приведены на рис. 1. Спектр  $FeBO_3$  представляет собой хорошо разрешенный секстет (рис. 1, *a*). Параметры сверхтонкого взаимодействия находятся в согласии с данными [14]. Относительные интенсивности спектральных линий 3:2:1:1:2:3.

Вследствие композиционного беспорядка в твердых растворах распределение атомов примеси в матрице можно считать хаотическим. Таким образом, все катионные состояния эквивалентны и могут быть случайным образом заняты атомами железа и ванадия. Ввиду близкодйствующего характера обменных взаимодействий, анализ экспериментальных спектров проводится в приближении ближайших соседей. Центральный атом железа имеет  $n$  атомов ванадия  $V$  и  $(6-n)$  атомов железа  $Fe$  среди ближайшего окружения. Вероятность нахождения таких атомных конфигураций в кристалле описывается известным биномиальным распределением

$$P_6(n) = \frac{6!}{n!(6-n)!} (1-x)^n x^{6-n},$$

где  $x$  — концентрация ванадия. Применительно к смешанным оксидным системам теория локального молекулярного поля для объяснения сложных мессбауэровских спектров была развита в [23].

Следуя такому предположению, спектр кристалла  $Fe_{0.98}V_{0.02}BO_3$  (рис. 1, *b*) можно разложить на два секстета с заселенностями 76 и 24%. Первый секстет соответствует конфигурации ближайшего окружения железа



**Рис. 1.** Спектры эффекта Мессбауэра при  $T = 300 \text{ K}$ : *a* —  $FeBO_3$ , *b* —  $Fe_{0.98}V_{0.02}BO_3$ , *c* —  $Fe_{0.87}V_{0.13}BO_3$ , *d* —  $Fe_{0.82}V_{0.18}BO_3$ , *e* —  $Fe_{0.7}V_{0.3}BO_3$ .

из шести атомов железа (6Fe), второй — конфигурации, когда среди ближайших соседей имеется один атом ванадия 5Fe1V. Распределения вероятностей сверхтонких полей на ядрах железа и рассчитанные параметры сверхтонкого взаимодействия в твердых растворах представлены на рис. 2 и в табл. 2. Считается, что сверхтонкое поле в диэлектриках хорошо описывается в приближении ближайших соседей, т.е. поля конфигураций 6Fe, 5Fe1V, 4Fe2V, ... вполне дискретны и хорошо различаются, при этом в замещенном кристалле конфигурация 6Fe должна иметь ту же величину сверхтонкого поля, что и в незамещенном. В нашем случае конфигурация 5Fe1V ( $H_{hf} = 323 \text{ kOe}$ ) заметно отличается от конфигурации 6Fe ( $H_{hf} = 335 \text{ kOe}$ ), но

**Таблица 2.** Параметры сверхтонкого взаимодействия в твердых растворах  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$ , полученные при температуре 300 К

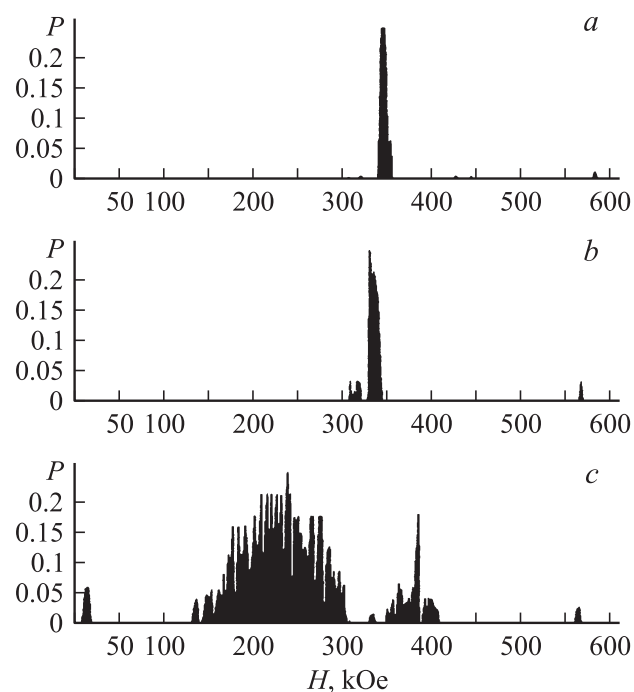
Соединение	$\delta$	$H_{hf}$	$\Delta E_Q$	$\Gamma_{34}$	$\Gamma_{16}/\Gamma_{34}$	$S$	Принадлежность
$\text{FeBO}_3$	0.40	345	0.38	0.29	1	1	„ $\text{FeBO}_3$ “
$\text{Fe}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{BO}_3$	0.40	335	0.39	0.30	1.04	0.76	6Fe
	0.39	323	0.36	0.30	1.58	0.24	5Fe1V
$\text{Fe}_{0.87}\text{V}_{0.13}\text{BO}_3$	0.39	278	0.41	0.43	1.72	0.20	6Fe
	0.40	251	0.41	0.43	1	0.11	5Fe1V
	0.39	231	0.38	0.41	1	0.14	4Fe2V
	0.39	212	0.36	0.38	1	0.12	3Fe3V
	0.39	189	0.41	0.30	1.91	0.13	2Fe4V
	0.38	159	0.30	0.53	1.58	0.13	1Fe5V
	0.44			1.31		0.06	–
	0.36	375	0.54	0.20	5.26	0.11	„ $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ “
$\text{Fe}_{0.82}\text{V}_{0.18}\text{BO}_3$	0.42		0.40	0.28		0.70	„ $\text{FeBO}_3$ “ (ЭГК = 1.1)
	0.38		0.47	0.32		0.30	„ $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ “
$\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{BO}_3$	0.41		0.42	0.32		0.71	„ $\text{FeBO}_3$ “ (ЭГК = 1.09)
	0.40		0.45	0.30		0.29	„ $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ “
$\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{BO}_3$	0.42		0.43	0.17		0.43	„ $\text{FeBO}_3$ “ (ЭГК = 1.67)
	0.39		0.48	0.39		0.57	

Примечание.  $\delta$  — изомерный химический сдвиг относительно металлического ( $\alpha$ -Fe) железа,  $\pm 0.02$  мм/с;  $H_{hf}$  — сверхтонкое поле на ядре железа,  $\pm 5$  кОе;  $\Delta E_Q$  — квадрупольное расщепление,  $\pm 0.04$  мм/с;  $\Gamma_{34}$  — ширина внутренних линий секстета на полувысоте,  $\pm 0.02$  мм/с;  $\Gamma_{16}/\Gamma_{34}$  — отношение ширины внешних линий секстета к внутренним,  $\pm 0.04$  мм/с;  $S$  — долевая заселенность позиции,  $\pm 0.05$ ; ЭГК — эффект Гольданского–Карягина.

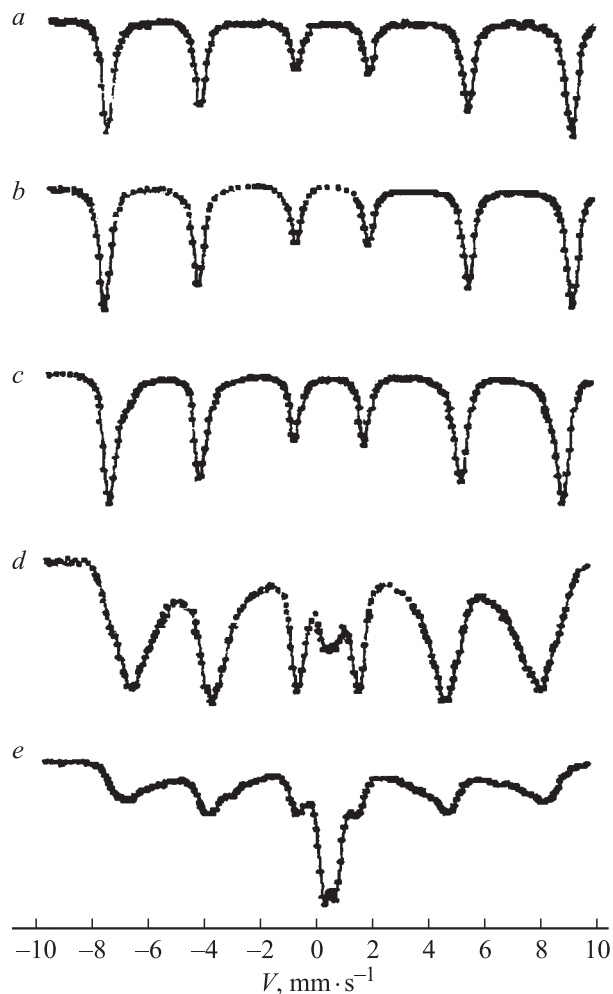
поле 335 кОе значительно меньше  $H_{hf} = 345$  кОе для незамещенного бората  $\text{FeBO}_3$ . Вероятно, в кристалле  $\text{FeBO}_3$  существен вклад вторых соседей в формирование величины сверхтонкого поля на ядрах железа.

Спектр образца  $\text{Fe}_{0.87}\text{V}_{0.13}\text{BO}_3$  имеет сложную форму (рис. 1, *c*). В распределении вероятностей сверхтонкого поля можно выделить три заметные области (рис. 2, *c*). Область 350–400 кОе соответствует полям, большим, чем поле в  $\text{FeBO}_3$ , и меньшим, чем поле в  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  ( $H_{hf} = 521$  кОе [24]). Эту область можно приписать фазе  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ , замещенной ванадием. Широкая область 150–300 кОе соответствует кристаллу  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$ . Ширина распределения сверхтонкого поля для кристалла  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$  больше, чем ширина области для замещенной фазы  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ . Это можно объяснить тем, что железо в  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  имеет большее число магнитных связей (6 для  $8d$  и 8 для  $4c$  позиций, группа симметрии  $P_{nma}$ ) [25] по сравнению с  $\text{FeBO}_3$  (6 связей), а число магнитных связей является фактором, стабилизирующим величину сверхтонкого поля. Кроме того, температура Нееля  $\text{FeBO}_3$  (348 К) много меньше, чем  $T_N$  для  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  (508 К) [26]. К тому же степень замещения ванадием кристалла  $\text{FeBO}_3$  больше, чем для  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ . Распределение вероятности сверхтонкого поля в области 150–300 кОе почти симметрично, с небольшим отклонением в область больших полей. Экспериментальный спектр хорошо описывается набором секстетов, параметры которых приведены в табл. 2. В соответствии с биномиальным распределением принадлежность их обозначена числом Fe и V соседей. Слабый пик в

распределении вероятностей сверхтонкого поля в области малых полей обусловлен парамагнитным дублетом, который, вероятно, принадлежит суперпарамагнитным областям  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$  или замещенному  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ .



**Рис. 2.** Распределения вероятностей сверхтонких полей на ядрах железа при  $T = 300$  К: *a* —  $\text{FeBO}_3$ , *b* —  $\text{Fe}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{BO}_3$ , *c* —  $\text{Fe}_{0.87}\text{V}_{0.13}\text{BO}_3$ .



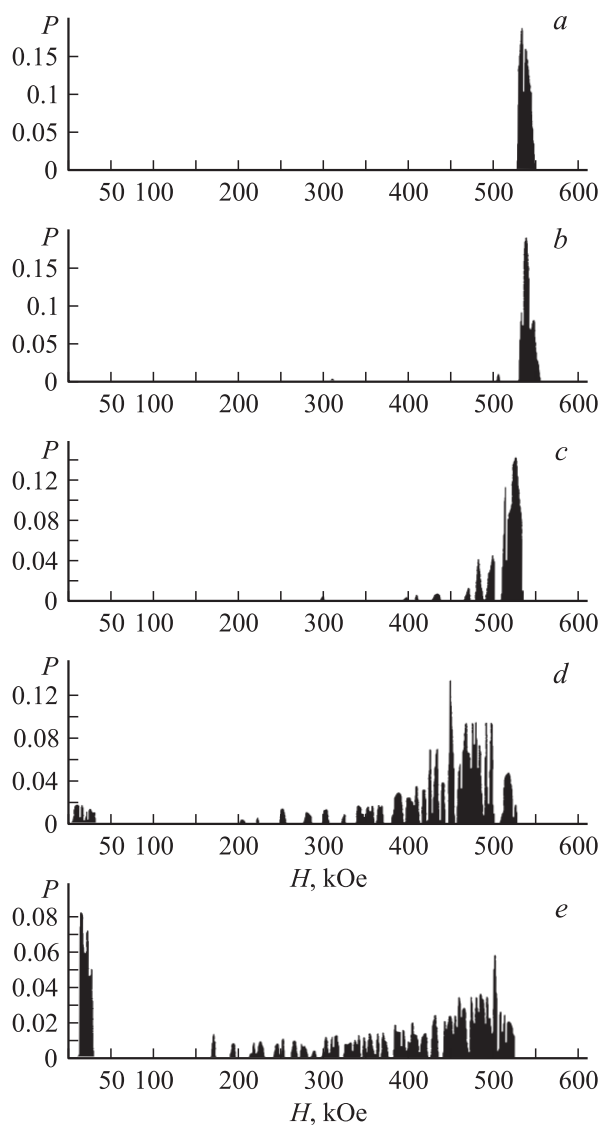
**Рис. 3.** Спектры эффекта Мессбауэра при  $T = 130$  К:  $a$  —  $FeBO_3$ ,  $b$  —  $Fe_{0.98}V_{0.02}BO_3$ ,  $c$  —  $Fe_{0.87}V_{0.13}BO_3$ ,  $d$  —  $Fe_{0.82}V_{0.18}BO_3$ ,  $e$  —  $Fe_{0.7}V_{0.3}BO_3$ .

Спектры твердых растворов  $Fe_{1-x}V_xBO_3$  с концентрацией ванадия  $x = 0.18, 0.3, 0.95$ , полученные при комнатной температуре, представляют квадрупольные дублеты с асимметрией интенсивностей ядерных переходов  $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ . Данный факт можно было бы отнести к преимущественной ориентации кристаллитов, при которой ось  $c$  параллельна  $\gamma$ -лучам, но мы имеем дело с порошками, и наблюдаемая асимметрия есть проявление эффекта Гольданского–Карягина [27]. Этот эффект мал для моноклинных решеток и, следовательно, асимметрия обусловлена ромбоэдрической решеткой кристалла  $Fe_{1-x}V_xBO_3$ . На основе этих рассуждений каждый дублет можно разложить на два дублета: симметричный и асимметричный.

Спектры эффекта Мессбауэра и функции распределения вероятности сверхтонкого поля на ядрах железа для твердых растворов  $Fe_{1-x}V_xBO_3$ , полученные при температуре 130 К, представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Известно, что температурные зависимости сверхтонкого поля для  $FeBO_3$  и  $Fe_3VO_6$  пересекаются в области тем-

ператур, близкой к 240 К, и при понижении температуры разрешение индивидуальных секстетов ухудшается [21]. Функция распределения вероятности сверхтонкого поля не дает возможности идентифицировать различные позиции железа 6Fe и 5FeIV (рис. 4,  $b$ ) для кристалла  $Fe_{0.98}V_{0.02}BO_3$ . Путем разложения секстета на два можно оценить степень заселенности данных конфигураций. По той же причине нельзя надежно определить вероятное заполнение неэквивалентных позиций в составе  $Fe_{0.87}V_{0.13}BO_3$  (рис. 4,  $c$ ).

Мессбауэровские спектры образцов  $Fe_{0.82}V_{0.18}BO_3$  и  $Fe_{0.7}V_{0.3}BO_3$ , измеренные при температуре 130 К, представляют собой наложение нескольких секстетов и парамагнитного дублета (рис. 3,  $d$  и  $e$ ). Причиной такой сложной картины сверхтонкого взаимодействия может быть неоднородное магнитное состояние, реализующееся в этих кристаллах. Локальные отклонения



**Рис. 4.** Распределения вероятностей сверхтонких полей на ядрах железа при  $T = 130$  К:  $a$  —  $FeBO_3$ ,  $b$  —  $Fe_{0.98}V_{0.02}BO_3$ ,  $c$  —  $Fe_{0.87}V_{0.13}BO_3$ ,  $d$  —  $Fe_{0.82}V_{0.18}BO_3$ ,  $e$  —  $Fe_{0.7}V_{0.3}BO_3$ .

**Таблица 3.** Параметры сверхтонкого взаимодействия в твердых растворах  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_3$ , полученные при температуре 130 К

Соединение	$\delta$	$H_{hf}$	$\Delta E_Q$	$\Gamma_{34}$	$\Gamma_{16}/\Gamma_{34}$	$S$	Принадлежность
$\text{FeBO}_3$	0.50	540	0.46	0.47	1	1	„ $\text{FeBO}_3$ “
$\text{Fe}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{BO}_3$	0.50	539	0.37	0.44	1	0.87	6Fe
	0.49	528	0.33	0.32	1	0.13	5Fe1V
$\text{Fe}_{0.87}\text{V}_{0.13}\text{BO}_3$	0.50	524	0.39	0.46	1.05	0.76	„ $\text{FeBO}_3$ “
	0.50	491	0.44	0.51	1.19	0.19	„ $\text{FeBO}_3$ “
	0.50	425	0.07	0.87	1.01	0.05	„ $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ “
$\text{Fe}_{0.82}\text{V}_{0.18}\text{BO}_3$	0.51	514	0.41	0.28	2.54	0.10	6Fe
	0.51	484	0.44	0.50	1.15	0.17	5Fe1V
	0.51	462	0.45	0.44	1.13	0.14	4Fe2V
	0.51	436	0.43	0.48	1	0.11	3Fe3V
	0.52	403	0.54	0.53	1.11	0.08	2Fe1V
	0.52	351	0.41	0.36	12.3	0.30	„ $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ “
	0.46			1.31		0.1	„ $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ “
$\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{BO}_3$	0.51	501	0.41	0.41	1.49	0.15	6Fe
	0.50	471	0.49	0.45	1.40	0.14	5Fe1V
	0.49	430	0.49	0.57	1.94	0.12	4Fe2V
	0.50	374	0.45	0.56	1.06	0.13	3Fe3V
	0.49	273	0.30	1.77	1.06	0.22	„ $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ “
	0.49		0.43	0.51		0.23	„ $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ “
$\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{BO}_3$	0.50		0.44	0.48		1	„ $\text{FeBO}_3$ “

Примечание.  $\delta$ ,  $\pm 0.02$  mm/s;  $H_{hf}$ ,  $\pm 5$  kOe;  $\Delta E_Q$ ,  $\pm 0.04$  mm/s;  $\Gamma_{34}$ ,  $\pm 0.02$  mm/s;  $\Gamma_{16}/\Gamma_{34}$ ,  $\pm 0.04$  mm/s;  $S$ ,  $\pm 0.05$ .

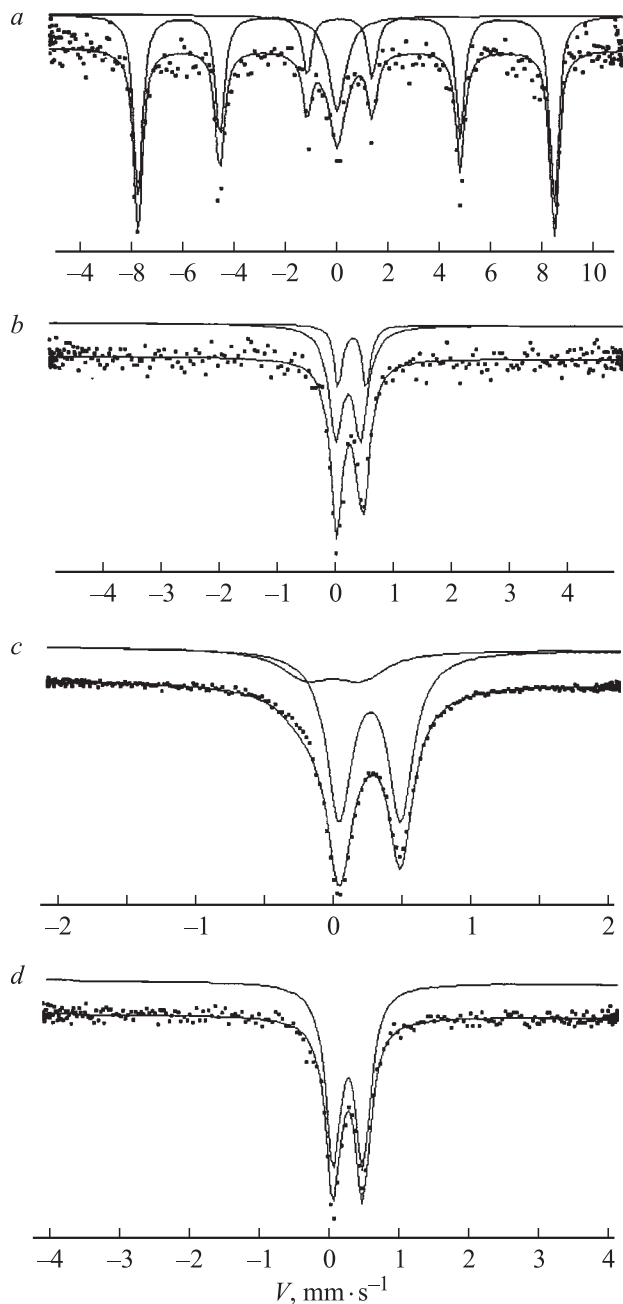
**Таблица 4.** Параметры сверхтонких взаимодействий в кристалле  $\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{BO}_3$  при разных температурах

$T$ , К	$\delta$	$H_{hf}$	$\Delta E_Q$	$\Gamma_{34}$	$S$	Принадлежность
4.2	$0.28 \pm 0.005$	$507.2 \pm 0.03$	$0.22 \pm 0.01$	$0.40 \pm 0.02$		
70	$0.23 \pm 0.01$		$0.42 \pm 0.01$	$0.29 \pm 0.023$	0.75	6V
	$0.29 \pm 0.013$		$0.48 \pm 0.016$	$0.16 \pm 0.02$	0.25	1Fe5V
130	$0.23 \pm 0.003$		$0.42 \pm 0.004$	$0.33 \pm 0.007$	0.76	6V
	$0.29 \pm 0.002$		$0.47 \pm 0.003$	$0.14 \pm 0.004$	0.24	1Fe5V
300	$0.27 \pm 0.002$		$0.43 \pm 0.003$	$0.26 \pm 0.005$		

Примечание.  $\delta$ ,  $\pm 0.01$  mm/s;  $H_{hf}$ ,  $\pm 0.03$  kOe;  $\Delta E_Q$ ,  $\pm 0.02$  mm/s;  $\Gamma_{34}$ ,  $\pm 0.02$  mm/s;  $S$ ,  $\pm 0.02$ .

от стехиометрии могут вызвать изменения магнитного порядка внутри образца. Температурная зависимость намагниченности этих твердых растворов имеет нетривиальный вид и демонстрирует два магнитных перехода в области температур от 30 до 200 К [22]. Широкое распределение сверхтонкого поля в кристаллах  $\text{Fe}_{0.82}\text{V}_{0.18}\text{BO}_3$  и  $\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{BO}_3$  (рис. 4, *d* и *e*) позволяет выделить дискретный набор конфигураций 6Fe, 5Fe1V, 4Fe2V, 3Fe3V, 2Fe4V, сверхтонкие параметры которых приведены в табл. 3. Биномиальное распределение имеет максимум на конфигурации 5Fe1V (17%) для состава с  $x = 0.18$  и на конфигурации 6Fe (15%) для состава с  $x = 0.3$ . Величина изомерного сдвига одинакова для всех позиций в пределах ошибки. Полученные спектры указывают на существование суперпарамагнитной фазы  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ , разбавленной ванадием.

Твердый раствор  $\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{BO}_3$  остается парамагнитным до 130 К. Для более полного изучения сверхтонких взаимодействий в этом кристалле были выполнены измерения эффекта Мессбауэра в интервале температур от 4.2 до 300 К. Результаты расчетов и измерений собраны в табл. 4 и представлены на рис. 5. Спектр состава  $\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{BO}_3$ , измеренный при температуре 4.2 К, представляет секстет с примесью парамагнитной фазы, которая составляет не более 10% от магнитоупорядоченной фазы (рис. 5, *a*). Относительные интенсивности линий секстета близки к соотношению 3:2:1:1:2:3. Сверхтонкое поле  $H_{hf}$  на ядрах железа в исследуемом образце равно 507 kOe, что на 8.6 % меньше поля в незамещенном кристалле  $\text{FeBO}_3$  (555 kOe) при той же температуре [14]. Вклад ближайших соседей в эффективное сверхтонкое поле на ядре железа в  $\text{FeBO}_3$  со-



**Рис. 5.** Спектры эффекта Мессбауэра кристалла  $Fe_{0.05}V_{0.95}BO_3$  при температурах 4.2 (a), 70 (b), 130 (c), 300 K (d).

ставляет приблизительно 10% от спиновой поляризации ионного остова. Уменьшение эффективного поля  $H_{hf}$  в  $Fe_{0.05}V_{0.95}BO_3$  по сравнению с  $FeBO_3$  можно приписать возмущению, которое вносят примесные атомы ванадия.

Мессбауэровские спектры образца, полученные при температурах 70 и 130 K, представляют собой асимметричные дублеты, характерные для парамагнитного состояния (рис. 5, b и c). Каждый спектр можно разложить на индивидуальные дублеты, относящиеся к различным атомным конфигурациям. Согласно биномиально-

му распределению, при концентрации ванадия  $x = 0.95$  вероятные заполнения конфигурации 6V и 1Fe5V имеют наибольшие значения 76 и 25% соответственно. Два дублета, характеризующие эти конфигурации, показаны на рисунках сплошными линиями. Изомерные сдвиги для этих конфигураций не зависят от температуры и составляют  $\delta = 0.23$  mm/s для железа в позиции 6V и  $\delta = 0.29$  mm/s для окружения 1Fe5V. Величина квадрупольного расщепления для данных конфигураций является постоянной (табл. 4). К сожалению, плохое разрешение спектра кристалла  $Fe_{0.05}V_{0.95}BO_3$  не дает возможности выделить и идентифицировать неэквивалентные позиции железа при комнатной температуре (рис. 5, d).

#### 4. Обсуждение результатов

Таким образом, основываясь на предположении о хаотичности распределения примесей и аддитивности вкладов примесных атомов в  $H_{hf}$  и  $\delta$  и учитывая влияние атомов первой координационной сферы, разложение спектров твердых растворов на индивидуальные спектры составляющих твердый раствор атомных конфигураций позволило оценить сверхтонкие параметры для 6Fe, 5Fe1V, 4Fe2V, 3Fe3V, 2Fe4V позиций в кристалле  $Fe_{0.87}V_{0.13}BO_3$  при комнатной температуре и в кристаллах  $Fe_{0.82}V_{0.18}BO_3$  и  $Fe_{0.7}V_{0.3}BO_3$  при температуре 130 K. Сверхтонкие поля на ядрах железа монотонно уменьшаются в ряду этих конфигураций с дискретной разностью  $\Delta H_{hf} = 20-30$  kOe, что находится в полном согласии с обычными представлениями о разбавленном магнитном диэлектрике. Химические изомерные сдвиги для этих конфигураций одинаковы в пределах ошибки измерения. Величины изомерных сдвигов  $\delta = 0.38-0.40$  mm/s при комнатной температуре и  $\delta = 0.51-0.52$  mm/s при 130 K указывают на то, что в системе  $Fe_{1-x}V_xBO_3$  железо находится в трехвалентном состоянии. Надо заметить, что идея замещения иона среднего размера, обсуждавшаяся в работе [28] при интерпретации мессбауэровских спектров системы  $(Fe_{1-x}V_x)_2O_3$ , согласно которой при малом содержании ванадия образуются ионные пары  $Fe^{2+}-V^{4+}$ , не нашла подтверждения в наших исследованиях. Это говорит о том, что электронное состояние железа не зависит от замещения ванадием. Ион железа находится в октаэдрическом окружении, и направление градиента электрического поля на ядрах железа параллельно оси третьего порядка [111]. Величина квадрупольного расщепления в твердых растворах  $Fe_{1-x}V_xBO_3$  имеет значение, близкое к  $\Delta E_Q = 0.46$  mm/s для незамещенного кристалла  $FeBO_3$ . Малое изменение величины сверхтонкого поля в образце  $Fe_{0.05}V_{0.95}BO_3$  при температуре 4.2 K по сравнению с полем  $FeBO_3$  указывает на то, что поле  $H_{hf}$  в данных кристаллах создается, главным образом, самим ионом железа и слабо зависит от окружения.

## Список литературы

- [1] I. Bernal, C.W. Struck, J.G. White. *Acta Cryst.* **16**, 849 (1963).
- [2] J. Haisma, H.J. Prins, KLL van Mierlo. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7**, 162 (1974).
- [3] B. Andlauer, J. Schneider, W. Wettling. *Appl. Phys.* **10**, 189 (1976).
- [4] R. Wolfe, A.J. Kurtzig, R.C. LeCraw. *J. Appl. Phys.* **41**, 1218 (1970).
- [5] И.С. Эдельман, А.В. Малаховский. *Оптика и спектроскопия* **35**, 959 (1973).
- [6] A.J. Kurtzig, R. Wolfe, R.C. LeCraw, J.W. Nielsen. *J. Appl. Phys.* **14**, 350 (1969).
- [7] R. Diehl. *Solid State Commun.* **17**, 743 (1975).
- [8] M. Pernet, D. Elmaleh et J.-C. Joubert. *Solid State Commun.* **8**, 1583 (1970).
- [9] J.C. Joubert, T. Shirk, W.B. White, R. Roy. *Mat. Res. Bull.* **3**, 671 (1968).
- [10] А.С. Камзин, Б. Штал, Р. Геллер, М. Мюллер, Э. Канкелайт, Д.Б. Вчерашний. *Письма в ЖЭТФ* **71**, 197 (2000).
- [11] А.М. Кодомцева, Р.З. Левитин, Ю.Ф. Попов, В.Н. Селезнев, В.В. Усков. *ФТТ* **14**, 214 (1972).
- [12] М.П. Петров, Г.А. Смоленский, А.П. Паугурт, С.А. Кижеев, М.К. Чижев. *ФТТ* **14**, 109 (1972).
- [13] Л.В. Великов, Е.Г. Рудашевский, В.Н. Селезнев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **36**, 1531 (1972).
- [14] M. Eibschutz, L. Pfeiffer, J.W. Nielsen. *J. Appl. Phys.* **41**, 1276 (1970).
- [15] M. Korciewicz, H. Engelmann, S. Stenger, G.V. Smirnov, U. Gonser, H.G. Wagner. *Appl. Phys. A* **44**, 131 (1987).
- [16] H. Schmid. *Acta Cryst.* **17**, 1080 (1964).
- [17] T.A. Bither, Carol G. Frederick, T.E. Gier, J.F. Weiher, H.S. Young. *Solid State Commun.* **8**, 109 (1970).
- [18] Xu Ziguang, Matam Mahesh Kumar, Ye Zuo Guang. *Am. Phys. Soc. Annual March Meeting* (2001).
- [19] De Lacklison, J. Chadwick, J.L. Page. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5**, 810 (1972).
- [20] M.W. Ruckman, R.A. Levy, R. Chennette. *J. Appl. Phys.* **53**, 1694 (1982).
- [21] О.А. Баюков, В.П. Иконников, М.И. Петров, В.В. Руденко, В.Н. Селезнев, В.В. Усков. *Труды МКМ-736* **3**, 313 (1974).
- [22] Н.Б. Иванова, В.В. Руденко, А.Д. Балаев, Н.В. Казак, В.В. Марков, С.Г. Овчинников, И.С. Эдельман, А.С. Федоров, П.В. Аврамов. *ЖЭТФ* **121**, 354 (2002).
- [23] J.M.D. Coey, G.A. Sawatzky. *Phys. Stat. Sol. (b)* **44**, 673 (1971).
- [24] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *ЖЭТФ* **105**, 377 (1994).
- [25] J.G. White, A. Miller, R.E. Nielsen. *Acta Cryst.* **19**, 1060 (1965).
- [26] M. Hirano, T. Okuda, T. Tsushima, S. Umemura, K. Kohn, S. Nakamura. *Solid State Commun.* **15**, 1129 (1974).
- [27] V.I. Goldanskii, E.F. Markov et al. *Phys. Lett.* **3**, 344 (1963).
- [28] G. Shirane, D.E. Cox, S.L. Ruby. *Phys. Rev.* **125**, 1158 (1962).