

С 342г2

С-665

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2653



И. Сосновска, Е. Сосновски, С.В. Киселев ,
А.Н. Кшнякина , Р.П. Озеров

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
АТОМНОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ
 BiFeO_3 МЕТОДОМ ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА

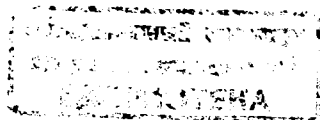
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

1966

И. Сосновска, Е. Сосновски, С.В. Киселев^{x/},
А.Н. Кшнякина^{x/}, Р.П. Озеров^{x/}

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
АТОМНОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ
 NiFeO_3 , МЕТОДОМ ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА

^{x/} Физико-химический институт им. Карпова, Москва, СССР.



4185/1, mp

Со времени синтеза сегнетоэлектрика-антиферромагнетика BiFeO_3 /1-3/ большое число исследований было посвящено изучению его атомной и магнитной структур. Рентгенографическое исследование поликристаллического BiFeO_3 /4/ показало, что это соединение относится к структурному типу перовскита с атомами в идеальных положениях. Дальнейшие исследования обнаружили, что элементарная ячейка BiFeO_3 ромбоэдрически искажена /2/ ($a = 3,962 + 0,001 \text{ \AA}$, $a = 89^\circ 31' + 3'$). Нейтронографическим исследованием поликристаллических образцов /6,7/ было установлено, что при температурах ниже $T_N = 370^\circ \text{C}$ в BiFeO_3 происходит упорядочение магнитных моментов ионов Fe^{3+} с образованием магнитной структуры типа C. Никаких сведений о направлении магнитных моментов из /8/ получить нельзя было, так как отклонения от кубической симметрии экспериментально не обнаружены. Было выяснено также, что экспериментальные интенсивности ядерных максимумов нейтронограммы существенно отличаются от рассчитанных для идеальных положений атомов в элементарной ячейке, это было связано с отклонением структуры от идеального перовскита. Положение атомов в элементарной ячейке

BiFeO_3 (их отличие от положения в идеальной структуре типа перовскита ниже будет называться смещением) исследовалось электронографически /5/, рентгенографически /20/ и нейтронографически /7/. Исследование /8/ показало однако, что при температурах выше T_N часть сверхструктурных максимумов (первоначально относимых к магнитным рефлексам) не исчезает полностью; на этом основании предполагалось, что BiFeO_3 имеет сверхструктуру типа найденной ранее у LaAB_3 /19/.

В последнее время удалось получить очень мелкие монокристаллы BiFeO_3 (см. /10,21/), однако, достаточные для рентгенографического исследования (с линейными размерами $\approx 0,1$ мм). Тщательный поиск сверхструктурных отражений не дал результатов; на этом основании утверждается отсутствие сверхструктуры в BiFeO_3 /10/.

BiFeO_3 исследовался также с помощью резонансного поглощения γ -лучей /11/. Экспериментальные данные /11/ интерпретированы в предположении, что угол между направлением магнитного момента \vec{m} и осью [111] составляет либо 90° , либо 18° и что атомы Fe занимают предположительно кристаллографически эквивалентные положения.

Настоящее исследование имело целью использовать ряд преимуществ метода времени пролета при нейтронографических измерениях /12-14/ в исследовании магнитной и атомной структур VfFeO_3 .

Аппаратура и методика исследования

Нейтронограммы VfFeO_3 были получены в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ на импульсном реакторе быстрых нейтронов ИБР /18/. При этом был применен метод времени пролета /12-14/, который позволяет получить большое разрешение в области больших межплоскостных расстояний.

Схема спектрометра по времени пролета показана на рис. 1. Вплотную к активной зоне 1 импульсного реактора помещен илоский замедлитель 2 толщиной 4 см. Замедлитель представляет собой коробку, заполненную водой с примесью 0,6% борной кислоты. Пучок нейтронов проходит через стальной коллиматор 3 соллеровского типа (расходимость - 20° , суммарное сечение окна - $100 \times 110 \text{ мм}^2$), помещенный в стене зала реактора, через вакуумный нейтроновод 7, окно водяной защиты 8 и рассеивается на образце 8. Рассеянный под углами 90° или 52° лучок проходит через коллиматоры 3, идентичные коллиматору в стене реактора. Затем рассеянные нейтроны регистрировались сцинтилляционными детекторами 5, окруженными слоем карбида бора и воды. Вся установка окружена защитой из бетонных блоков 4. Импульсы из детектора после усиления и формирвки подавались на многоканальный временной анализатор. Используемый сцинтилляционный счетчик нейтронов площадью 300 см^2 на обогащенном B^{10} опisan в работе /18/.

Образец VfFeO_3 размером $120 \times 80 \times 8 \text{ мм}^3$ готовился по обычной керамической технологии путем одностороннего отжига спрессованной смеси Vf_2O_3 и Fe_2O_3 при 780°C . Рентгенографически установлено, что в пределах чувствительности метода образец не содержал посторонних примесей.

Экспериментальные результаты и их обработка

Нейтронограммы образца VfFeO_3 , полученные при температурах 20 и 450°C ($T_N = 370^\circ\text{C}$) и углах рассеяния $2\theta = 90^\circ$ и 52° , показаны на рис. 2. На осях ординат отложено число счетов в каналах временного анализатора в зависимости от длины волны нейтронов λ . Приведены индексы ромбоэдрической ячейки $a'_R = 2a_K$, $a'_R = 89^\circ 31'$ ($a_K = 3,963 \text{ \AA}$); в скобках указаны индексы истинной ромбоэдрической ячейки (см. ниже) с $a_R = a_K \cdot \sqrt{2}$ и $\alpha_R = 59^\circ 18'$. Экспериментальные дан-

ние обрабатывались по формуле интегральной интенсивности дифракционных максимумов^{/17/}. При учете температурного фактора и поглощения^{/18/} формула имеет вид:

$$J_{hkl} = c(J_0 \lambda^4 |F^2|)_{hkl} \cdot A(\lambda).$$

где J_{hkl} — интенсивность брэгговского максимума,
 $J_0 \lambda^4$ — эффективный спектр, падающий на образец,
 i — фактор повторяемости,
 $F = \sum b_j \cdot e^{-W_j} \exp(i\pi(x_j + y_j + lz_j))$ — структурный фактор,
 $A(\lambda)$ — фактор поглощения,
 e^{-W_j} — фактор Дебая.

Интенсивность брэгговского максимума определялась при помощи суммирования счетов группы каналов, принадлежащих к данному максимуму, с вычитанием фона. Эффективный спектр определялся по методу, описанному в работе^{/18/}. Зависимость поглощения нейтронов в образце от длины волны проверялась методом пропускания, описанным в^{/18/}. В пределах точности измерений зависимость интенсивности максимумов от длины волны не обнаружена.

Проверялась интенсивность брэгговских максимумов нейтронограмм, полученных при двух углах рассеяния. Результаты усреднились. Веса W_{hkl} определялись из сравнения результатов промеров нейтронограмм, полученных при двух углах рассеяния с учетом надежности каждого измерения. Всего было промерено 13 максимумов. Из них 10 могли быть сверены с аналогичными результатами работы^{/18/} (см. рис. 4). Так как линия фона дальних максимумов (после 511) не может быть проведена однозначно, они были исключены из последующих расчетов.

Из сравнения нейтронограмм, полученных при температурах выше и ниже T_N , видно, что максимумы с $h + k + l = 2n + 1$ сохраняются при высокой температуре (за исключением максимумов (111)). В связи с этим был исследован вопрос, не вызваны ли эти максимумы присутствием в образце примесей других фаз, плохо обнаруживаемых рентгенографически. Был синтезирован образец наиболее вероятной примеси $Vi_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3$ (фаза (1:2)) и получена его нейтронограмма. В результате ее сравнения с нейтронограммами $ViFeO_3$ было установлено, что часть линий фазы (1:2) действительно может налагаться на максимумы $ViFeO_3$ (см.^{/10/}). Однако большое число сильных линий фазы (1:2) приходится на те участки нейтронограмм, где максимумы когерентного рассеяния не обнаруживаются вообще; кроме того, относительная интенсивность максимума (400) является и без того чрезвычайно заниженной, тогда как на нее должна была налагаться самая сильная линия фазы (1:2). На этом основании максимумы с $h + k + l = 2n + 1$ рассматриваются нами как вызванные атомной структурой. Индексирование всех линий показало, что истинной элементарной ячейкой $ViFeO_3$,

является удвоенная (по объему) ромбоэдрическая ячейка с $a_B = \sqrt{2}a_A$ и $\alpha_B = 59^\circ 18'$ (рис. 3); соответствующие индексы максимумов приведены на рис. 2 в скобках.

Необходимо отметить, что магнитная структура BiFeO_3 (тип C) также описывается приведенной выше удвоенной элементарной ячейкой, так как ячейка с $a_B = 2a_A$ (с объемом в 8 раз большим объема обычной перовскитной ячейки) не является элементарной. Отсюда следует, что предполагаемая атомная сверхструктура и найденная ранее магнитная сверхструктура BiFeO_3 совпадают.

В связи с этими данными нами было осуществлено повторное определение атомных смещений в BiFeO_3 методом, в основном совпадающим с использованным в ^{17/}.

В качестве исходной выбиралась структура, изображенная на рис. 3а^{x/}. Как и в ^{17/} первоначально предполагалось, что структура обладает одним элементом симметрии — осью 3. В этом случае положение атомов (пространственная группа R 3) таково:

Fe_1	1(a)	(x,x,x) с	$x_{\text{Fe}_1} = \frac{1}{2}$
Fe_2	1(a)	с	$x_{\text{Fe}_2} = \frac{1}{2}$
Bi_1	1(a)	с	$x_{\text{Bi}_1} = 0$
Bi_2	1(a)	с	$x_{\text{Bi}_2} = \frac{1}{2}$
O_2	3(b)	(xyz, yzx, zxy) с	$x_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}, y_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}, z_{\text{O}_2} = 0$
O_1	3(b)	(xyz, yzx, zxy) с	$x_{\text{O}_1} = \frac{1}{2}, y_{\text{O}_1} = 0, z_{\text{O}_1} = 0$

При этих значениях координат структура относится к типу идеального перовскита.

Определение атомных смещений проводилось минимализацией функции

$$\Phi = \sum_{hkl} W_{hkl} |F_{\text{расч}}|^2 - k |F_{\text{эксп}}|^2,$$

где

W_{hkl} — статистические веса отражений,

$|F_{\text{расч}}|^2$ — структурный фактор, получаемый расчетным путем,

$|F_{\text{эксп}}|^2$ — экспериментально определенный структурный фактор,

k — масштабный фактор.

^{x/} На рис. 3а и в приводимых ниже исходных координатах атомов начало координат выбрано в атоме Bi_1 . Все расчеты были проделаны также для установки с началом координат в атоме Fe_1 , причем были получены аналогичные результаты.

объему) ромбоэдрическая ячейка с $a_R = \sqrt{2}a_0$ и $\alpha_R = 58^\circ 18'$
 где индексы максимумов приведены на рис. 2 в скобках.

ить, что магнитная структура BiFeO_3 (тип C) также описан
 ше удвоенной элементарной ячейкой, так как ячейка с $a_R = 2a_0$
 льшим объема обичной перовскитной ячейки) не является элемен-
 т, что предполагаемая атомная сверхструктура и найденная ра-
 структура BiFeO_3 совпадают.

данными нами было осуществлено повторное определение атомных
 методом, в основном совпадающим с использованным в [7].

ной выбиралась структура, изображенная на рис. 3а. Как и в [7]
 агалось, что структура обладает одним элементом симметрии -
 положение атомов (пространственная группа $R3$) таково:

Fe_1	1(a)	(x,x,x)	$x_{\text{Fe}_1} = \frac{1}{2}$
Fe_2	1(a)		$x_{\text{Fe}_2} = \frac{1}{2}$
Bi_1	1(a)		$x_{\text{Bi}_1} = 0$
Bi_2	1(a)		$x_{\text{Bi}_2} = \frac{1}{2}$
O_2	3(b)	(xyz, yzx, zxy)	$x_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}, y_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}, z_{\text{O}_2} = 0$
O_1	3(b)	(xyz, yzx, zxy)	$x_{\text{O}_1} = \frac{1}{2}, y_{\text{O}_1} = 0, z_{\text{O}_1} = 0$

ординат структура относится к типу идеального перовскита.

ных смещений проводилось минимализацией функции

$$\Phi = \sum_{hkl} w_{hkl} |F_{\text{расп}}|^2 - k |F_{\text{эксп}}|^2$$

еские веса отражений,

ый фактор, получаемый расчетным путем,

ентально определенный структурный фактор,

ый фактор.

приводимых ниже исходных координатах атомов начало коорди-
 Bi_1 . Все расчеты были проделаны также для установки с на-
 оме Fe_1 , причем были получены аналогичные результаты.

Минимализация Φ осуществлялась на машине "Минск-2" градиентным методом.
 Координата $n+1$ точки находилась из координаты n -ной точки по

$$X_{n+1} = X_n + \lambda \cdot \frac{d\Phi}{dX}$$

где λ - экспериментально подбираемая величина.

Для ускорения спуска Φ к минимуму предусматривалась возможность измене-
 ния λ в зависимости от Φ . Во всех точках вычислялся также фактор недовер-
 ности

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_{\text{расч.}} - k F_{\text{эксп.}}|}{\sum_{hkl} k F_{\text{эксп.}}}$$

Пространственная группа $R3$ допускает следующие смещения атомов: смещения вдоль
 оси Z атомов Fe и Bi и произвольные смещения атомов O_1 и O_2 .

В связи с тем, что ни рентгенографически, ни электрографически [5] не наблю-
 дались сверхструктурные рефлексы, было предположено, что $X_{\text{Bi}_1} = X_{\text{Bi}_2} + 0,5$
 (что соответствует отсутствию вклада атомов Bi в рефлексы с $h+k+l=2n+1$).
 Поэтому при выборе начала координат в атоме Bi параметры X_{Bi_1} и X_{Bi_2} вообще
 не варьировались.

В связи с тем, что допускались смещения атомов Fe_1 и Fe_2 такие, что $X_{\text{Fe}_1} \neq$
 $X_{\text{Fe}_2} + 0,5$ необходимо было учитывать вклад магнитного рассеяния не только в сверх-
 структурные, но и в обычные рефлексы. В этом случае в величину Φ при 20°C вхо-
 дили еще два параметра - s и β , определяющие эффективное квантовое число
 атома Fe^{+8} (s) и угол между осью $[111]$ и направлением магнитного момента $|\beta|$.

Во всех случаях при минимализации Φ наблюдалось смещение всех атомов в од-
 ну сторону. Это говорит об отсутствии центра симметрии в структуре и исключает из
 рассмотрения пространственные группы $R3c$, $R3$, $R3m$ и $R32$ [7]. Наоборот,
 атомы всегда смешались так, что $y_{\text{O}_1} = z_{\text{O}_1}$ и $x_{\text{O}_2} = y_{\text{O}_2}$, что свидетельствует о на-
 личии в структуре плоскости симметрии m . Таким образом, для BiFeO_3 была при-
 нята пространственная группа $R3m$, что совпадает с результатами работ [5,7,10,21].

В расчеты вводился изотропный температурный фактор Дебая в форме $e^{-\frac{c_1}{m_1} \cdot \frac{1}{4kT}}$,
 причем c_1 входили в Φ как уточняемые параметры (m_1 - масса атомов O ,
 Fe и Bi). Программа предусматривала введение как индивидуальных c_1 , так и
 коэффициента C , общего для всех сортов атомов. Расчеты показали, однако, что
 минимум Φ соответствует малым значениям C даже при $T = 450^\circ\text{C}$, так что
 величина $e^{-\frac{c_1}{m_1} \cdot \frac{1}{4kT}} \approx 1$. Это соответствует малому влиянию тепловых колебаний на
 окончательный результат.

x/ Положение 1a и 1b на оси третьего порядка в пространственной группе $R32$ не
 имеют параметров, а 2c - имеет центр симметрии.

Начальное значение R для исходных параметров (идеальный перовскит) составило 77%; соответствующая расходимость теоретически рассчитанных и экспериментальных значений J_{hkl}^2 приведена на рис. 5. Конечное значение R для параметров всех атомов, приведенных в таблице 1, составляет 8,08% и 12% для температур 450° и 20°С соответственно.

Определение ориентации магнитных моментов

В работах /6-8/ установлена принадлежность магнитной структуры BiFeO_3 к типу G . Нейтрограммы, полученные в этих работах, рассматривались в приближении кубической элементарной ячейки; поэтому ориентация магнитных моментов из тех данных определена быть не могла.

Высокое разрешение метода времени пролета позволило разрешить максимум (111) на два $-(111)$ и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, несмотря на малость ромбоэдрического искажения.

Тот факт, что максимумы $\{111\}$ полностью исчезают при нагревании выше T_N , показывает, что они определяются целиком магнитным рассеянием нейтронов. Экспериментальное отношение интенсивностей этих двух максимумов составляет:

$$\frac{J_{111}}{J_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}} = \frac{S_{111}}{S_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}} = 0,66 \times /.$$

Можно показать, что расчетное отношение $J_{111} / J_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$ в зависимости от угла β между направлением спина иона Fe^{3+} и осью $[111]$ ^{xx/} составляет

$$\frac{S_{111}}{S_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}} = \frac{q_{111}^2}{q_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}^2 + q_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}^2 + q_{111}^2} = \frac{\sin^2 \beta}{3 - \sin^2 \beta}.$$

где q_{hkl}^2 - квадраты вектора магнитного рассеяния.

На рис. 4 представлена рассчитанная кривая зависимости $S_{111} / S_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$ от β . Экспериментальное значение отношения интенсивностей в пределах ошибки эксперимента соответствует максимуму кривой при $\beta = 90^\circ$. Это значит, что магнитные моменты ионов Fe^{3+} ориентированы перпендикулярно ромбоэдрической оси $xxx/$.

^{x/} Так как эти два максимума находятся близко друг к другу, можно вместо отношения структурных факторов брать просто отношение площадей максимумов.

^{xx/} В случае ромбоэдрической элементарной ячейки только этот угол и может быть определен.

^{xxx/} В /19/ при изложении предварительных результатов работы был приведен угол $\beta = 0^\circ$, что основывалось на нерасщепленном максимуме $\{111\}$. Повышение мощности реактора (и определение β из минимизации Φ) дало возможность получить более достоверную величину.

Как отмечено выше, часть максимумов высокотемпературных нейтрограмм была проиндентрирована в предположении существования ядерной сверхструктуры с удвоенной по объему ромбоэдрической элементарной ячейкой; была осуществлена (с отрицательным результатом) проверка возможности присутствия примеси фазы (1 : 2) в образце BiFeO_3 . Аналогичные максимумы той же интенсивности^{x/} были обнаружены независимо на других образцах в работах^{/8/} и^{/22/}. Существует, однако, ряд фактов, противоречащих существованию атомной сверхструктуры в BiFeO_3 , изложенных в^{/10/}. Оставляя в стороне рассмотрение по этому вопросу, мы принимаем гипотезу сверхструктуры, имея в виду то, что последующие эксперименты внесут ясность в существо проблемы. С этой точки зрения интерпретируются экспериментальные результаты.

Атомная сверхструктура BiFeO_3 описывается ромбоэдрической элементарной ячейкой удвоенного (по отношению к исходному перовскитному кубу) объема (рис. 3). Это совпадает с выводами работы^{/8/}. Однако симметрия атомной структуры описывается нецентросимметричной пространственной группой $R\bar{3}m$, а не $R3c$ (или $R3m$ и $R3c$), к которой в работе^{/8/} по аналогии с LaAlO_3 ^{/9/} относится BiFeO_3 . Нецентросимметричные группы $R3$ или $R3m$ предполагаются также на основе исследования магнитных свойств образцов системы $\text{BiFeO}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ^{/21/}. Группа $R3m$ найдена также при электронографическом исследовании BiFeO_3 ^{/5/}.

Из рис. 3,6 и таблицы 2 видно, что кислородный каркас BiFeO_3 деформирован относительно слабо. Полиэдры BiO_{12} искажены тем, что центральный катион Bi сильно смещен к трем атомам кислорода. Оба полиэдра BiO_{12} в пределах ошибок эксперимента одинаковы и не ими определяется сверхструктура. Сверхструктура определяется неэквивалентностью смещений атомов железа в двух полиэдрах FeO_6 , оба они смещены в одном направлении, но на разные расстояния. Это и приводит к возникновению сверхструктуры.

Среди межатомных расстояний, приведенных в таблице 2, обращает на себя внимание расстояние $\text{Bi}-\text{O}$ (2.10 \AA). Это, по-видимому, указывает на сильную поляризацию связей.

В отношении направления смещений атомов и в отношении пространственной группы результаты нашей работы совпадают с результатами, полученными электронографически в^{/5/}. Пространственная группа $R3m$ и сверхструктура BiFeO_3 не противоречат представлениям о сегнетоэлектричестве этого соединения^{/10/}.

Авторы выражают свою признательность проф. Ф.Л. Шапиро, проф. Г.С. Жданову и К.М.Н. Веневцеву за постоянный интерес к работе и ценные советы.

x/ На рис. 4 проиллюстрировано хорошее соответствие интенсивностей, измеренных в данной работе и в^{/8/}; это касается и сверхструктурных максимумов.

Л и т е р а т у р а

1. Royen, K.Swags. Angew. Chem., 69, 779, 1957.
2. Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов, С.П. Соловьев, Е.В. Безус, В.В. Иванова, С.А. Федулов, А.Г. Капышев. Кристаллогр., 5, 620, 1960.
3. В.С. Филиппов, Н.П. Смолянинов, Е.Г. Фесенко, И.Н. Белжев. Кристаллогр., 5, 858, 1960.
4. А.И. Заславский, А.Г. Тутов. ДАН СССР, 135, 815, 1960.
5. Ю.Я. Томашпольский, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов. Кристаллогр., 9, 846, 1964; ДАН СССР, 153, 6, 1963.
6. С.В. Киселев, Р.П. Озеров, Г.С. Жданов. ДАН СССР, 145, 1255, 1962.
7. С.В. Киселев, А.Н. Кшнякина, Р.П. Озеров, Г.С. Жданов. ФТТ, 5, 3312, 1963.
8. В.П. Плахтий, Е.И. Мальцев, Д.М. Каминкер. Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 436, 1964.
9. S.Celler, V.V.Bela. Acta Crystal., 9, 1019, 1956; V.Derighetti, J.E.Drumheller, F.Laves, K.A.Muller. F.Waldner, Acta. Crystal., 12, 557, 1965.
10. Ю.Е. Рогинская, Ю.Я. Томашпольский, Ю.Н. Веневцев, В.Н. Петров, Г.С. Жданов. ЖЭТФ, № 1, 1966 г.
11. К.П. Митрофанов, Диссертация МГУ, Москва, 1965; К.П. Митрофанов, А.С. Висков, М.В. Плотников, Ю.Н. Веневцев, В.С. Шпинель. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 2029 (1965).
12. В.Вuras, J.Leciejewicz, W.W.Nite, I.Sosnowska, J.Sosnowski, F.L.Shapiro. Third United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy A (Conf. 28) p)488.
13. В.В. Нити, З.Г. Папулова, И. Сосновски. ФТТ, 9, 1389, 1964.
14. В.В. Нити, И. Сосновска, Е. Сосновски, Ф.Л. Шапиро. Материалы совещания по неупругому рассеянию медленных нейтронов в кристаллах и жидкостях 64. Преприят ОИЯИ 2081, Дубна, 1965 г.
15. Г.Е. Блохин и др. Атомная энергия, 10, 437, 1961.
16. В.В. Голиков, Г.Ф. Шимчак, А.А. Шкатула. ПТЭ, 2, 59, 1963.
17. В.Вuras. Nucleonica, 3, 259, 1963.
18. А.С. Даревский, Т.А. Мачехина, С. Набыванец, И. Сосновска, Е. Сосновски. Преприят ОИЯИ 2411, Дубна 1965.
19. И. Сосновска, Е. Сосновски, С.В. Киселев, Р.П. Озеров. Преприят ОИЯИ Р-1909, Дубна 1964; Материалы Международного симпозиума по неупругому рассеянию нейтронов в твердых телах и жидкостях, Бомбей, 1964.
20. Ю.Я. Томашпольский. Диссертация ФХИ им. Карпова, 1965.
21. В.М. Юдин, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1035 (1965).
22. V.C.Bhide, M.S.Multani. Sol. St. Comm., 3, 271 (1965).

Рукопись поступила в издательский отдел
2 апреля 1966 г.

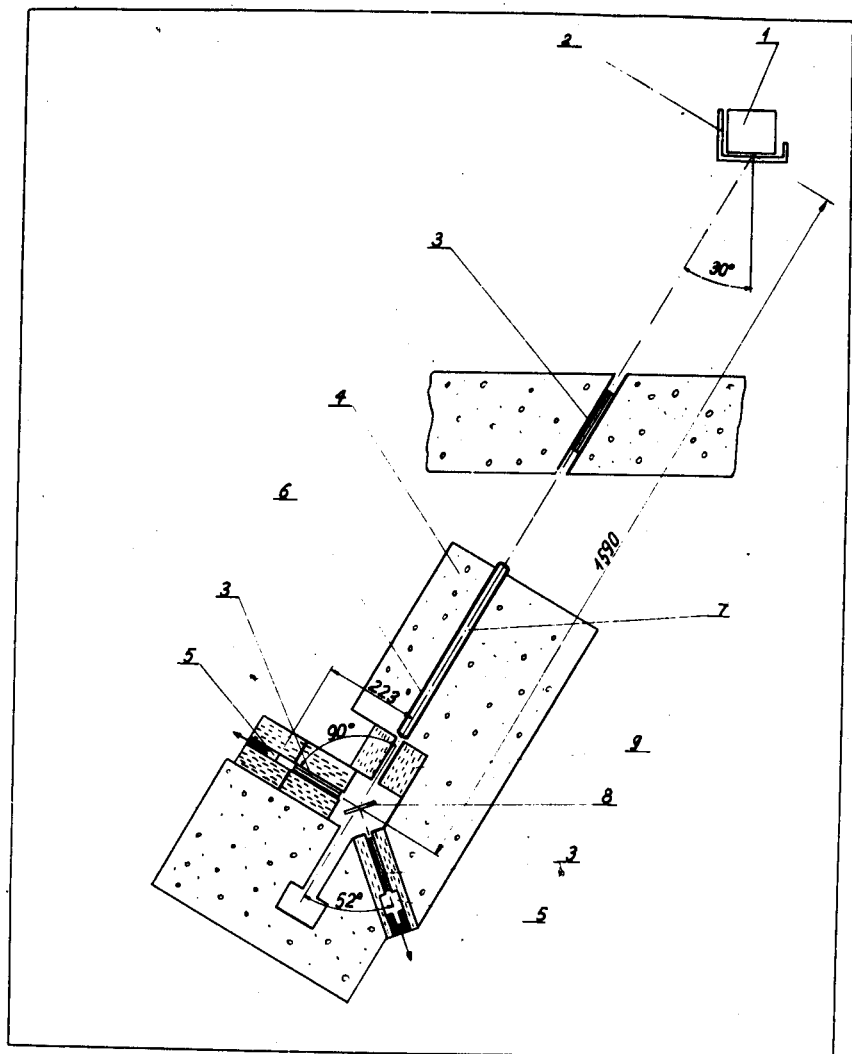
Т а б л и ц а 1

Параметры, характеризующие структуру BiFeO_3

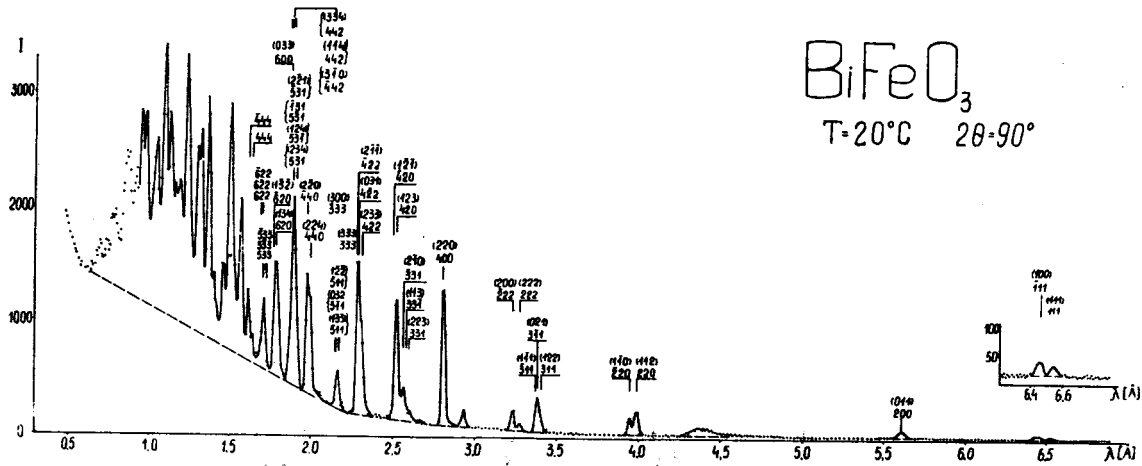
	20° C	450° C
X_{Bi_1}	0,00	0,00
X_{Bi_2}	0,50	0,50
X_{Fe_1}	0,24	0,23
X_{Fe_2}	0,70	0,70
X_{O_1}	0,41	0,42
y_{O_1}	- 0,05	- 0,05
X_{O_2}	0,44	0,44
Z_{O_2}	- 0,08	- 0,08
S	2,20 μB	-
β	90°	-
R	12,78%	8,08%

Т а б л и ц а 2 Межатомные расстояния в структуре BiFeO_3 (в Å)

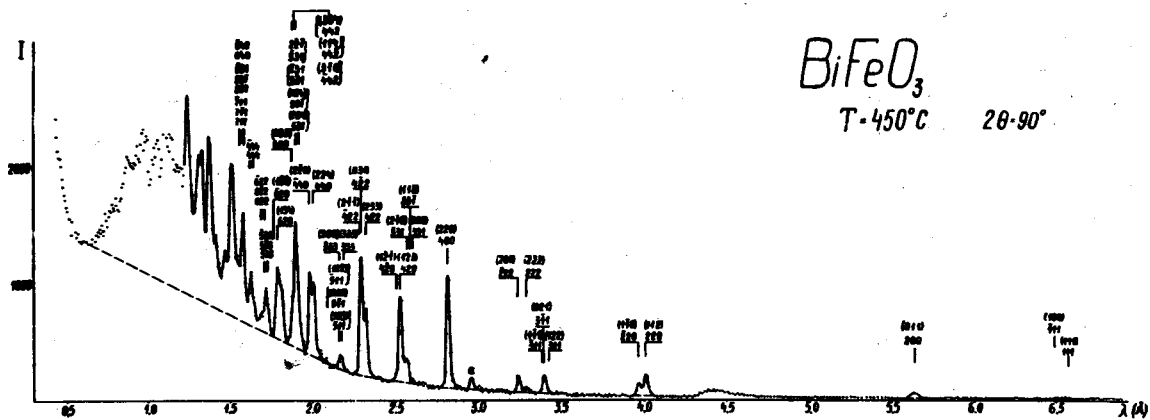
	идеальная структура	450°C	20°C
Fe(1) - Fe(2)	6.94	6.52	6,36
Bi(1)	3.47	3.26	3,31
Bi(2)	3.47	3.68	3,62
O (1)	1.98	2.34	2,38
O (2)	1.98	1.73	1,73
Fe(2) - Bi(2)	3.47	2.84	2,73
Bi(1')	3.47	4.10	4,20
O (1')	1,98	1.96	2,02
O (2')	1,98	2.11	2,05
Bi(1) - O (1)	2.82	2.10	2,08
Bi(2) - O (2)	2.82	3.64	3,66
- O (2')	2.82	2.08	2,06
- O (1'')	2.79	2.91	2,92
- O (1''')	2.79	2.91	2,92
Bi(1') - O (1')	2.82	3.59	3,61
O (1) - O (1)	2.79	2.60	2,58
- O (2)	2.82	2.75	2,74
O (2) - O (2)	2.79	2.90	2,92
O(1') - O(1')	2.79	2.97	3,00
O(2')	2.82	2.89	2,90
O(2') - O(2')	2.79	2.67	2,66
O(1'') - O (1'')	2.79	2.97	3,00
O(1''') - O(1''')	2.79	2.97	3,00



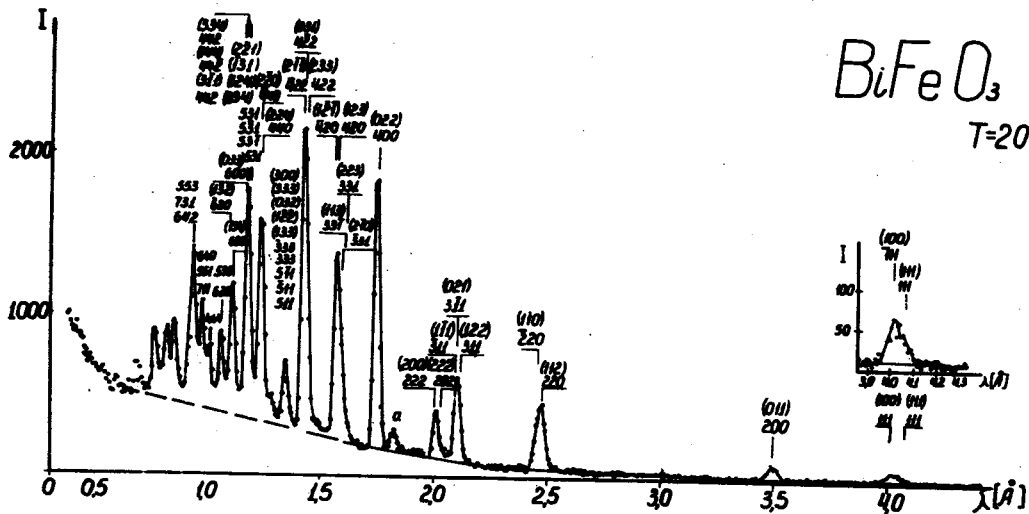
Р и с. 1. Схема спектрометра по времени пролета (см. текст) с одновременной съемкой под двумя углами рассеяния.



Р и с. 2а. Нейтронграммы BiFeO_3 , полученные методом времени пролета при разных условиях: а - $2\theta = 90^\circ$, $T = 20^\circ\text{C}$; Буквой а отмечен максимум, возникший от рассеяний на материале печи для нагрева образца. Всплеск при $\lambda = 4,5 \text{ \AA}$ (на а и б) обусловлен быстрыми нейтронами.

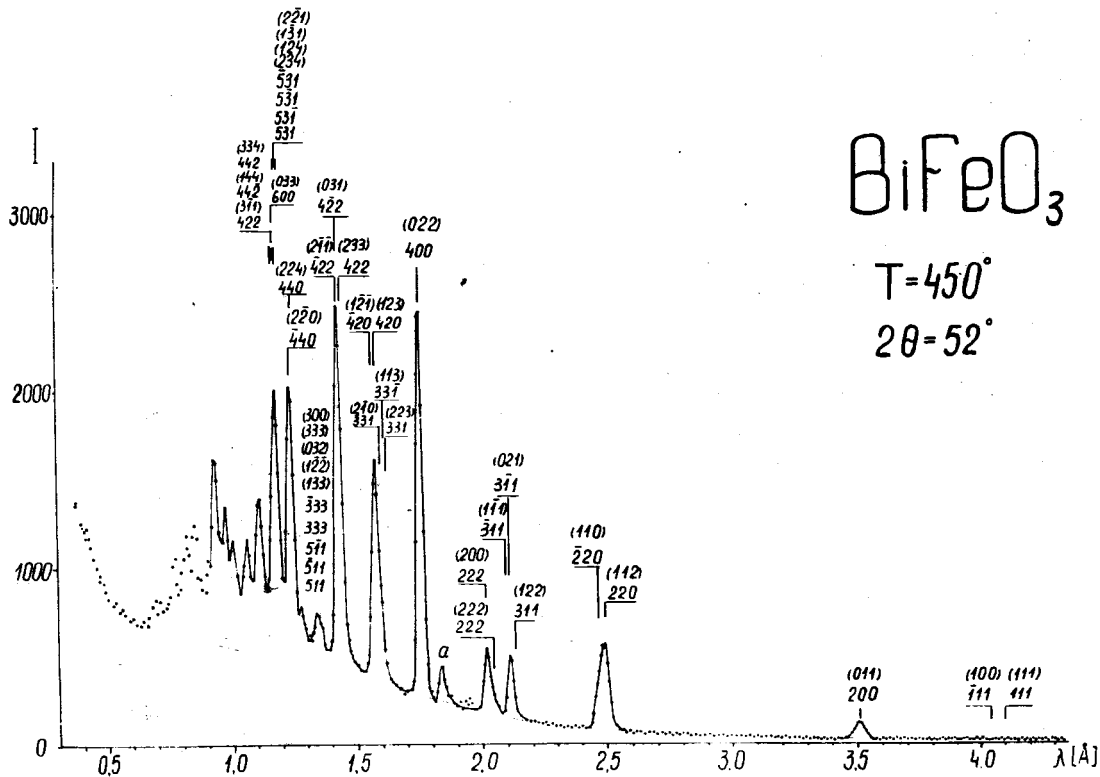


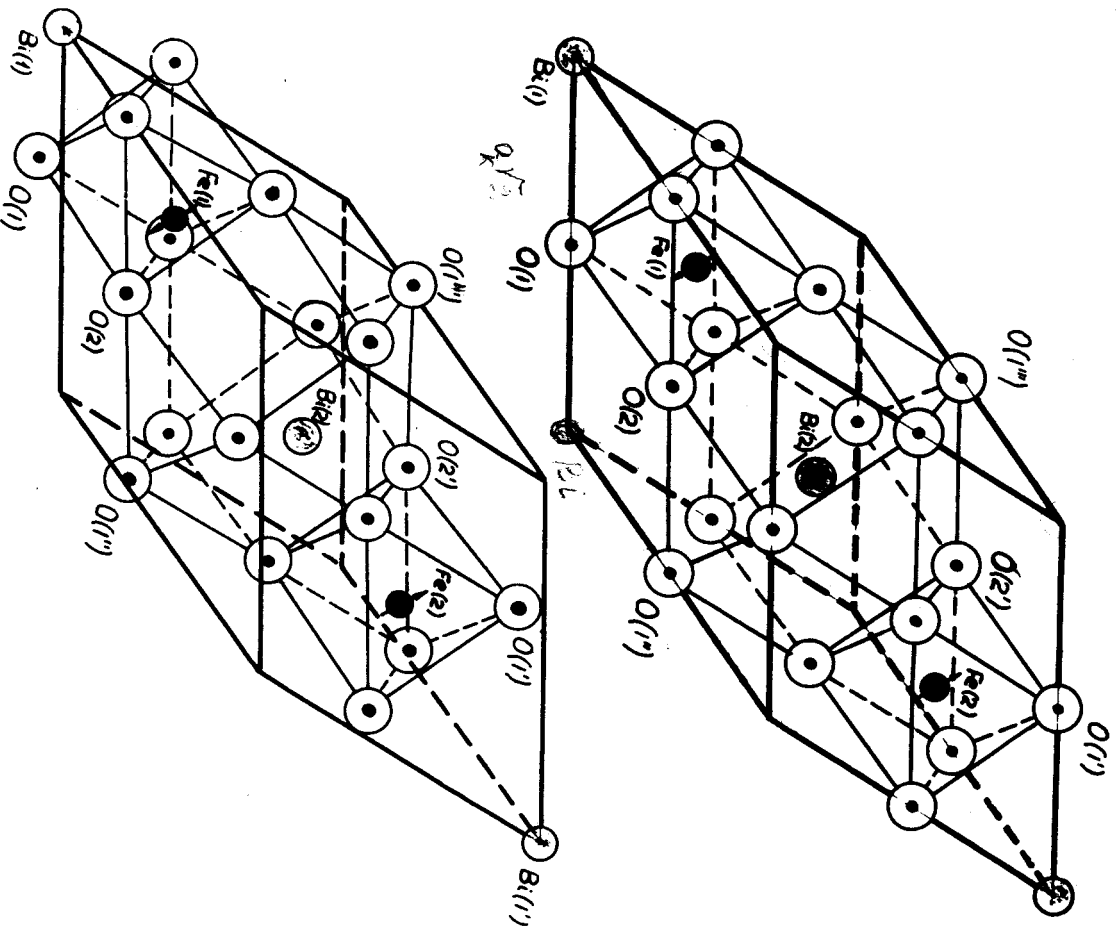
Р и с. 26. б - 2θ = 90°, T = 450°C,



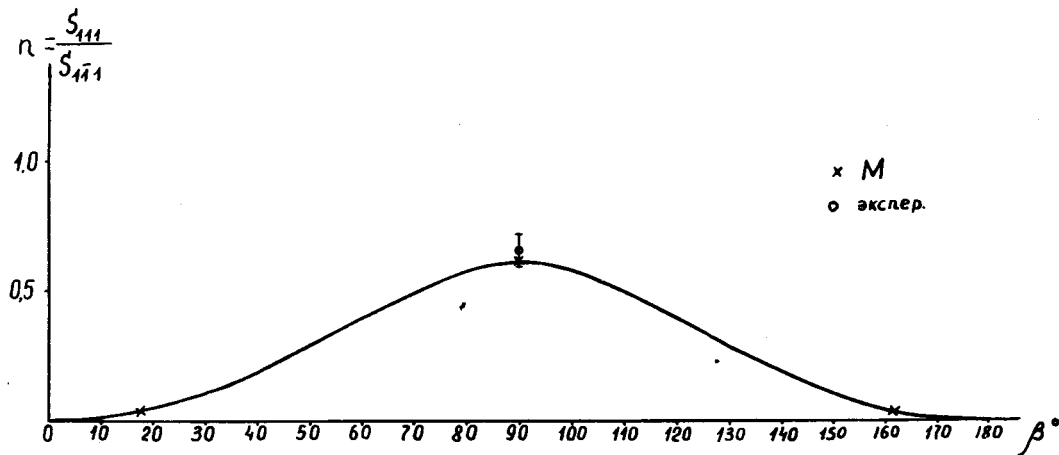
Р и с. 2в.

в - 20 = 52°, T = 20°C.

Р и с. 2г. $g - 2\theta = 52^\circ$, $T = 450^\circ\text{C}$.



Р и с. 3. Расположение атомов в структуре BiFeO_3 .
 а) идеальная (исходная) структура;
 б) реальное положение атомов.

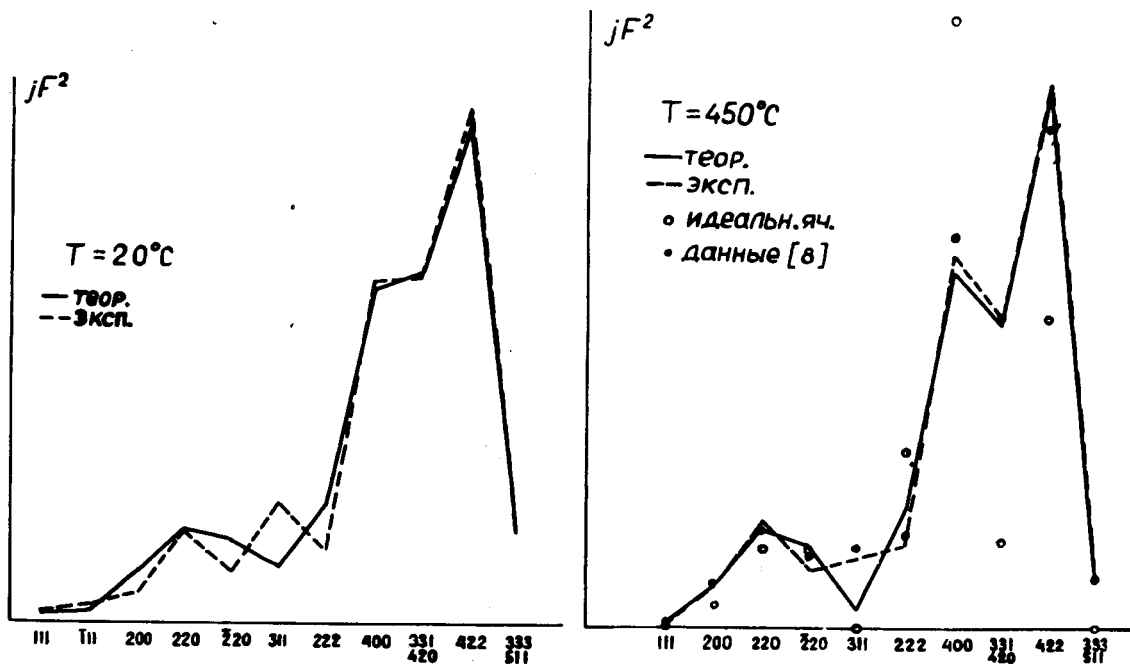


$$\cos \beta = \frac{\vec{m} \cdot [111]}{|[111]| |\vec{m}|}$$

$$n = \frac{\sin^2 \beta}{\frac{2}{3} - \sin^2 \beta}$$

Р и с. 4. Теоретическая кривая зависимости отношения интенсивностей максимумов 111 и $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ $n = \frac{S_{111}}{S_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}}$ от угла β между направлением магнитного момента и осью $S_{\Gamma 11} [111]$.

Здесь M_x - результаты по эффекту Мессбауэра, \circ - экспериментальный результат авторов.



Р и с. 5. Сравнение экспериментальных и теоретических значений jF^2
 а) при температуре 20°C , б) при температуре 450°C .